

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-218746

(P2000-218746A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
B 3 2 B	27/32	B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
B 2 9 C	69/00	B 2 9 C 69/00	4 F 2 1 3
B 3 2 B	5/18	B 3 2 B 5/18	
	27/00	27/00	E
	27/10	27/10	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-23403

(22)出願日 平成11年2月1日(1999.2.1)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 清水 和彦

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100111659

弁理士 金山 聡

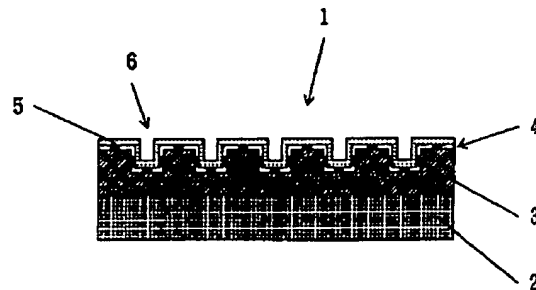
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧シート及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 環境に優しく、かつ、耐候性、耐磨耗性、耐薬品性、耐汚染性等に優れると共に、美麗な印刷絵柄と凹凸模様を有する意匠性に優れた比較的低コストな化粧シート及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 紙からなる基材層と、発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層と、絵柄層と、ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層とが順次設けられると共に、前記透明樹脂層側から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様が施されていることを特徴とする化粧シート。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙からなる基材層と、発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層と、絵柄層と、ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層とか順次設けられると共に、前記透明樹脂層側から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様が施されていることを特徴とする化粧シート。

【請求項2】 前記化粧シートにおいて、前記基材層と前記発泡樹脂層との層間、および／または、前記発泡樹脂層と前記絵柄層との層間に接着剤層が設けられていることを特徴とする請求項1記載の化粧シート。

【請求項3】 前記化粧シートにおいて、前記化粧シートを構成する各層の中で、少なくとも前記基材層、前記発泡樹脂層、前記透明樹脂層には塩素を有する物質が含まれていないことを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項4】 前記化粧シートにおいて、前記発泡剤がカプセル発泡剤であることを特徴とする請求項1記載の化粧シート。

【請求項5】 前記化粧シートにおいて、前記ラジカル捕捉剤がヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤であることを特徴とする請求項1記載の化粧シート。

【請求項6】 紙からなる基材層上に加熱溶融した発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層形成組成物を押出機により押し出して積層し、積層した前記発泡樹脂層形成組成物上に絵柄層を印刷して後に、加熱発泡炉で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させて発泡樹脂層となし、その後前記絵柄層上に加熱溶融したラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層形成組成物を押出機により押し出して透明樹脂層を設けると同時に前記透明樹脂層側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明樹脂層から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成することを特徴とする化粧シートの製造方法。

【請求項7】 紙からなる基材層と絵柄層を印刷したラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明フィルムの前記絵柄層との間に、加熱溶融した発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層形成組成物を押出機により押し出して前記基材層と前記透明フィルムとを貼り合わせて後に、加熱発泡炉で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させて発泡樹脂層となすと同時に前記透明フィルム側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明フィルムから前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成することを特徴とする化粧シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家屋等の壁や天井等に貼る化粧シートに関し、更に詳しくは、意匠性に優れると共に環境に優しい化粧シート及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、紙基材の上に塩化ビニル樹脂層を形成すると共に、この塩化ビニル樹脂層上に絵柄層を設け、前記塩化ビニル樹脂層を発泡させるなどして凹凸模様を施した、いわゆる塩ビ壁紙（塩ビ化粧シート）が広く利用されている。しかし、この塩ビ化粧シートは焼却処分をすると、焼却時に塩化水素ガス等の有害なガスを発生するために、一般の焼却炉では焼却処分ができないといった廃材処理の問題や、火災時にはこの塩化水素ガス等の有害なガスを吸引することによる中毒といった問題があり、この塩ビ化粧シートに代わる化粧シートが望まれるようになってきた。

【0003】そこで、塩化ビニル樹脂を含まない、すなわち、塩化ビニル樹脂層に代えてアクリル系樹脂やオレフィン系樹脂等からなる非塩ビの樹脂層を設けた非塩ビ化粧シートが用いられるようになってきた。この非塩ビ化粧シートは、一般的に紙基材上に非塩ビの樹脂からなる発泡樹脂層、絵柄層を順次設けた構成からなるものであって、製造方法としては、たとえば、紙基材に、発泡剤を含有したアクリル系樹脂やオレフィン系樹脂等の非塩ビの樹脂からなる水性エマルジョンを塗工乾燥して非塩ビの樹脂層を設け、この非塩ビの樹脂層上に絵柄層を設けて後に加熱発泡炉で前記非塩ビの樹脂層を発泡させると共に、前記絵柄層から前記発泡させた非塩ビの樹脂層にかけてエンボス加工を施して凹凸模様を付ける方法がある。

【0004】しかし、この製造方法は、水性エマルジョンを乾燥させるための乾燥工程が必要であると共に、水性エマルジョンを紙基材上に塗工したときに、水の影響で紙基材が伸縮するという問題、また一方、別の問題として、アクリル系樹脂はコストが高いという問題があり、オレフィン系樹脂は耐汚染性においては優れるものの耐候性が悪いという問題、すなわち、屋外からの日光に暴露されると、前記オレフィン系樹脂が劣化するために、前記オレフィン系樹脂と隣接する各層との層間接着強度が経時的に低下するという問題があり、発泡樹脂層に塩化ビニル樹脂を用いた従来の塩ビ化粧シートとは見劣りするものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、焼却などするとき塩化水素ガス等の有害なガスの発生を可能な限り抑えることができ、かつ、耐候性、耐磨耗性、耐薬品性、耐汚染性に優れると共に美しい印刷絵柄と凹凸模様を有する意匠性に優れた比較的 low コストな化粧シート及びその製造方法を提供すること

である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究した結果、請求項1記載の本発明の化粧シートは、紙からなる基材層と、発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層と、絵柄層と、ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層とが順次設けられると共に、前記透明樹脂層側から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様が施されていることを特徴とするものである。このように構成することにより、焼却などするときには塩化水素ガス等の有害なガスの発生を可能な限り抑えることができ、また、オレフィン系熱可塑性樹脂からなる発泡樹脂層及び透明樹脂層が経時的に劣化することなく、その結果前記発泡樹脂層と前記発泡樹脂層と隣接する層、および、前記透明樹脂層と前記透明樹脂層と隣接する層との層間接着強度が従来の塩ビ化粧シートに比べて遜色のない非塩ビ堅紙（非塩ビ化粧シート）を得ることができる。

【0007】また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載する化粧シートにおいて、前記基材層と前記発泡樹脂層との層間、および／または、前記発泡樹脂層と前記絵柄層との層間に接着剤層が設けられていることを特徴とするものである。このように構成することにより、前記発泡樹脂層と前記発泡樹脂層と隣接する層との層間接着強度をより一層強いものとすることができる。

【0008】また、請求項3に記載の発明は、請求項1、2のいずれかに記載する化粧シートにおいて、前記化粧シートを構成する各層の中で、少なくとも前記基材層、前記発泡樹脂層、前記透明樹脂層には塩素を有する物質が含まれていないことを特徴とするものである。このように構成することにより、塩化水素ガス等の有害なガスの発生を可能な限り抑えることができる。

【0009】また、請求項4に記載の発明は、請求項1に記載する化粧シートにおいて、前記発泡剤がカプセル発泡剤であることを特徴とするものである。このように構成することにより、均一な発泡セルからなる発泡樹脂層を容易に形成することができる。

【0010】また、請求項5に記載の発明は、請求項1に記載する化粧シートにおいて、前記ラジカル捕捉剤がヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤であることを特徴とするものである。このように構成することにより、耐候性を向上させることができ、黄変や劣化を防止することができる。

【0011】また、請求項6に記載の発明の化粧シートの製造方法は、紙からなる基材層上に加熱溶融した発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層形成組成物を押出機により押し出して積層し、積層した前記発泡樹脂層形成

組成物上に絵柄層を印刷して後に、加熱発泡炉で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させて発泡樹脂層となし、その後前記絵柄層上に加熱溶融したラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層形成組成物を押出機により押し出して透明樹脂層を設けると同時に前記透明樹脂層側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明樹脂層から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成することとを特徴とするものである。このように製造することにより、前記発泡樹脂層形成組成物を水性エマルジョン化して前記基材層上に塗工して発泡樹脂層を形成する方法に比べて、前記水性エマルジョンを乾燥させるための乾燥工程が不要になると共に、塗工時の水の影響による前記基材層の伸縮を防止することができる。

【0012】また、請求項7に記載の発明の化粧シートの製造方法は、紙からなる基材層と絵柄層を印刷したラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明フィルムの前記絵柄層との間に、加熱溶融した発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層形成組成物を押出機により押し出して前記基材層と前記透明フィルムとを貼り合わせて後に、加熱発泡炉で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させて発泡樹脂層となすと同時に前記透明フィルム側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明フィルムから前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成することとを特徴とするものである。このように製造することにより、前記組成物を水性エマルジョン化して前記基材層上に塗工して発泡樹脂層を形成する方法に比べて、前記水性エマルジョンを乾燥させるための乾燥工程が不要になると共に、塗工時の水の影響による前記基材層の伸縮を防止ことができ、また、透明フィルムに絵柄層を印刷するために前記発泡樹脂層形成組成物上に絵柄層を印刷する場合に比べて平滑で美麗な絵柄層を設けることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】上記の本発明について、図面等を用いて以下に更に詳しく説明する。まず、図1は本発明の化粧シートの第1の実施形態の層構成図、図2は本発明の化粧シートの第2の実施形態の層構成図である。図中の1、11は化粧シート、2は紙基材、3は発泡樹脂層、4は絵柄層、5は透明樹脂層、6は凹凸模様、7は接着剤層をそれぞれ示す。

【0014】図1は本発明の化粧シートの第1の実施形態の層構成図を示したものであり、本発明の化粧シート1は、紙基材2上に発泡剤、ラジカル捕捉剤、充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層3を形成し、該発泡樹脂層3上に絵柄層4を形成し、前記絵柄層4上にラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層5を形

5

成し、前記透明樹脂層5側から前記発泡樹脂層3にかけて凹凸模様6を施したものである。

【0015】本発明に用いる前記紙基材2としては、スルファニルグアナジンや磷酸グアニジンなどの水溶性難燃剤を含浸させたパルプ主体の難燃紙、あるいは、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの無機質剤を混抄した無機質紙などの通常壁紙用裏打紙といわれているものを用いることができ、その坪量としては50~300 g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0016】次に、本発明の発泡樹脂層3を形成する前記オレフィン系熱可塑性樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のポリオレフィンの1種ないしエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィンの2種以上の共重合体、あるいは、炭素数が4以上の $\alpha$ オレフィンの共重合体（線状低密度ポリエチレン）、あるいは、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、あるいは、これらの混合樹脂を用いることができる。ここで発泡樹脂層3を形成する樹脂をオレフィン系熱可塑性樹脂に限定したのは、従来の塩化ビニルシートと同等な柔軟性、低温での加工性、意匠性を有し、耐薬品性、耐溶剤性、耐汚染性においては従来の塩化ビニルシートに優れると共に、比較的安価な塩化ビニルシートとすることができる。

【0017】また、本発明の発泡樹脂層3に用いる発泡剤としては、低沸点の炭化水素を内包した熱膨張型カプセル発泡剤が好適である。この理由としては、前記熱膨張型カプセル発泡剤は、その膨張温度がほぼ一定していると共に、膨張率もほぼ一定であり、均一な発泡セルからなる発泡樹脂層を容易に形成することができるためである。前記熱膨張型カプセル発泡剤のセルの材質としては、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・アクリル系共重合体、ニトリル系共重合体等を用いることができ、内包する低沸点の炭化水素としてはペンタン、イソペンタン、ブタン、イソブタン、ノルマルヘキサン等を用いることができるが、環境に優しい塩化ビニルシートであることと、発泡樹脂層形成組成物をTダイ押出機で押し出すことを考慮すると、セル材質は非塩素系のアクリル系共重合体が好ましく、また、内包する低沸点の炭化水素としてはペンタンが好ましい。また、本発明の発泡樹脂層3に用いる発泡剤としては前記熱膨張型カプセル発泡剤のほかに、アゾカルボンアミド等のアゾ系化合物の熱分解型発泡剤を用いることもできる。また、発泡剤のオレフィン系熱可塑性樹脂に対する混合量は、要求される意匠性により適宜決めればよいが、概ね前記オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部に対して0.5~15重量部が適当である。

6

【0018】また、本発明の発泡樹脂層3に用いるラジカル捕捉剤は、前記発泡樹脂層3の耐候性の向上を目的として用いられ、特に前記発泡樹脂層3がオレフィン系熱可塑性樹脂からなる場合には、前記オレフィン系熱可塑性樹脂の太陽光（紫外線）による経時的劣化を防止するために添加される。このラジカル捕捉剤としては、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）セバケート、ビス（N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジールトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラギス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等の他に、たとえば、特公平4-82625号公報に開示されている化合物などのヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤が好適である。この理由としては、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤は、テトラアルキルビペリジンを母核に持ち、紫外線で発生するラジカルを捕捉するラジカル捕捉作用がある他に、ヒドロペルオキシド（ROOH）の不活性作用等の各種作用機構により、その効果が発揮されると推定されており、多機能の安定剤として優れた性能が得られる。このラジカル捕捉剤の添加量としては前記オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部に対して0.01~3.0重量部添加するのが適当である。

【0019】また、本発明の発泡樹脂層3に用いる無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、三酸化アンチモン、酸化チタン等の無機物の1種ないし2種以上の混合物を用いることができる。この無機充填剤を用いる理由としては可燃性であるオレフィン系熱可塑性樹脂を難燃性にするために必要であり、この無機充填剤の前記オレフィン系熱可塑性樹脂に対する混合量は、前記オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部に対して少なくとも80重量部は混合する必要がある。このように無機充填剤を混合することにより、発泡樹脂層3に難燃性を付与することができる。

【0020】また、本発明の発泡樹脂層3は、必要に応じて顔料等を添加して着色しても構わない。この顔料添加による着色は透明着色であってもよいし、また、不透明（隠蔽）着色であっても構わない。

【0021】次に、本発明の絵柄層4は、一般的にはグラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写シートからの転写印刷等周知の印刷法によりインキにて形成することができる。印刷絵柄としては、木目柄、石目柄、布目柄、皮紋柄、幾何学図形、文字、記号、あるいは、全面ベタ等の印刷絵柄がある。インキとしては、ビヒクルとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン、ポリエステル

ル、イソシアネートとポリオールからなるポリウレタン、アクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂等を1種ないし2種以上混合して用い、これに顔料、溶剤、各種補助剤等を加えてインキ化したものを用いることのできるが、本発明の目的からしてポリエステル、イソシアネートとポリオールからなるポリウレタン、アクリル、酢酸ビニル、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂等の1種ないし2種以上混合した非塩素系樹脂が好適である。

【0022】次に、本発明の透明樹脂層5は、この透明樹脂層5を設けることで本発明の化粧シート1を化粧シートとして要求される諸物性、すなわち、耐候性、耐薬品性、耐汚染性、耐摩耗性などに優れた化粧シートとするために設けられるものである。この透明樹脂層5の厚さとしては、表面物性や加工性、コスト対効果等の観点から5〜45 $\mu$ mの範囲、より好ましくは6〜30 $\mu$ mである。5 $\mu$ mより薄い場合には化粧シートとして要求される表面物性が得られないし、また、Tダイ押出機で厚みを制御して成膜することか困難であり、45 $\mu$ mより厚い場合にはシャープな凹凸模様を形成することができないばかりか、化粧シートとしたときにカールやシートの折れ皺が目立つといった施工上の不具合が発生する。この透明樹脂層5に用いるラジカル捕捉剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂は、前記発泡樹脂層3で説明したものと同一ものを用いることができるので説明は省略し、この透明樹脂層5にラジカル捕捉剤と併用する紫外線吸収剤について説明する。

【0023】紫外線吸収剤としては、たとえば、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等の2'-ヒドロキシフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤類、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等の2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤類、2, 2'-ジヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等の2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤類、2'-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の2'-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤類、サリチル酸フェニ

ル、4'-tert-ブチルフェニルサリチレート等のサリチル酸エステル系紫外線吸収剤類、2-エチルヘキシル-2'-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2'-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、オクチル-2'-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤類等を用いることができる。しかし、本発明に用いる紫外線吸収剤としては、非塩素系のベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、または、シアノアクリレート系が適当であり、中でも特に非塩素系のベンゾトリアゾール系が好適である。また、これら紫外線吸収剤の添加量は、通常0.1〜10重量%程度である。なお、この紫外線吸収剤は、前記発泡樹脂層3に添加してラジカル捕捉剤と併用してもよい。

【0024】また、この透明樹脂層5には、抗菌剤を添加して抗菌性をもたせることもできる。この透明樹脂層5に添加する抗菌剤としては、たとえば、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル等の無機系吸着剤、セオライト、ヒドロキシアパタイト、リン酸シリコニウム、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイト等の無機イオン交換体に銀イオン、または、銀イオンの他に銅イオン、亜鉛イオンを併用して担持させた銀系抗菌剤、あるいは、抗菌性のある無機塩類を酸化亜鉛粒子に化合させた酸化亜鉛化合物等の周知のものを挙げることができる。また、これらの抗菌剤は、抗菌剤の有効面積などから平均粒径が10 $\mu$ m以下、より好ましくは、0.01〜5 $\mu$ m程度のものが適当であり、その添加量としては、前記透明樹脂層に用いるオレフィン系熱可塑性樹脂100重量部に対して1〜10重量部が適当である。

【0025】次に、本発明の凹凸模様6は、何らかの加熱手段により紙基材2/発泡樹脂層3/絵柄層4/透明樹脂層5からなるシートが、エンボス加工可能な状態にあるときに、前記透明樹脂層5側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明樹脂層5から前記発泡樹脂層3にかけて形成したものである。この凹凸模様6の加工には周知の枚葉、あるいは、輪転式のエンボス機が用いられる。凹凸模様6の形状としては、木目板導管溝、石板表面凹凸、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等がある。

【0026】この化粧シート1の一つの製造方法としては、たとえば、紙基材2に加熱溶融した発泡剤、ラジカル捕捉剤、充填剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする発泡樹脂層形成組成物をTダイ押出機により押し出して積層し、積層した前記発泡樹脂層形成組成物上に印刷を施して絵柄層4を設けて後に、加熱発泡剤で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させて発泡樹脂層3となし、その後、前記絵柄層4上に加熱溶融したラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明樹脂層形成組成物をTダイ押出機により

押し出して透明樹脂層5を設けると同時に前記透明樹脂層5側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明樹脂層5から前記発泡樹脂層3にかけて凹凸模様6を形成することにより製造することができる。

【0027】また、この化粧シート1の他の製造方法としては、たとえば、前記透明樹脂層5を、ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤およびオレフィン系熱可塑性樹脂を主体とする透明フィルムとした場合であって、この場合、前記透明フィルムの一方の面に印刷を施して絵柄層4を設け、前記透明フィルムの絵柄層4と紙基材層2との間に、加熱溶融した発泡剤、ラジカル捕捉剤、無機充填剤およびオレフィン系樹脂を主体とする発泡樹脂層形成組成物をTダイ押出機により押し出して前記紙基材層2と前記透明フィルムとを貼り合わせて後に、加熱発泡炉で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させて発泡樹脂層3となすと同時に前記透明フィルム側からエンボス版で凹凸を施して後に冷却することにより、前記透明フィルムから前記発泡樹脂層3にかけて凹凸模様6を有する化粧シート1を製造することができる。

【0028】ところで、前記透明フィルムに用いるオレフィン系熱可塑性樹脂は、上記した発泡樹脂層3に用いるオレフィン系熱可塑性樹脂と同じものを用いることができ、ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤等が添加された前記オレフィン系熱可塑性樹脂を周知のTダイ押し出し法、あるいは、インフレーション法等によりシート化したものである。また、前記透明フィルムは、必要に応じて、片方の面（絵柄層4が設けられる面）に、たとえば、コロナ放電処理、および／ないし、アンカーコート処理等の絵柄層4との接着強度を高める処理が施されていても構わない。

【0029】図2は本発明の化粧シートの第2の実施形態の層構成図を示したものであり、本発明の化粧シート11は、図1で示した本発明の第1の実施形態の化粧シート1の絵柄層4と発泡樹脂層3の層間に接着剤層7を設けた構成からなるものであって、この接着剤層7以外は、第1の実施形態の化粧シートと同じ層構成であるので説明は省略するが、この接着剤層7は絵柄層4と発泡樹脂層3の層間接着強度を高めるために設けるものである。

【0030】この接着剤層7に用いる樹脂としたは、イソシアネート基を有する、たとえば、2液硬化型ウレタン樹脂や1液湿気硬化型ウレタン樹脂等が適当である。前記2液硬化型ウレタン樹脂は、ポリオールを主剤とし、イソシアネートを架橋剤（硬化剤）とするウレタン樹脂である。ポリオールとしては、分子中に2個以上の水酸基を有するもので、たとえば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が用いられる。ま

た、イソシアネートとしては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネートが用いられ、たとえば、2-4トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4-4ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、あるいは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族（ないしは脂環族）イソシアネートが用いられる。あるいは、上記各種イソシアネートの付加体、または、多量体を用いることもできる。たとえば、トリレンジイソシアネートの付加体、トリレンジイソシアネートの3量体等がある。

【0031】他方、1液湿気硬化型ウレタン樹脂は、分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを必須成分とする組成物である。前記プレポリマーは、通常は分子両末端に各イソシアネート基を1個以上有するポリイソシアネートプレポリマーであり、室温で固体の熱可塑性樹脂の状態にあるものである。イソシアネート基同士が空気中の水分により反応して鎖延長反応を起こし、その結果、分子鎖中に尿素結合を有する反応物を生じ、この尿素結合にさらに分子末端のイソシアネート基が反応して、ビウレット結合を起こして分岐し架橋反応を起こす。

【0032】分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマーの分子鎖の骨格構造は任意であるが、具体的にはウレタン結合を有するポリウレタン骨格、エステル結合を有するポリエステル骨格、ポリブタジエン骨格等であり、適宜これら1種ないし2種以上の骨格構造を採用する。なお、分子鎖中にウレタン結合がある場合は、このウレタン結合とも末端イソシアネート基が反応して、アロファネート結合を生じ、このアロファネート結合によっても架橋反応を起こす。

【0033】この接着剤層7の形成方法としては、2液硬化型ウレタン樹脂、あるいは、1液湿気硬化型ウレタン樹脂を溶液化したものを、周知のグラビア印刷法、ロールコート法等の塗工方法で被塗工物面、たとえば、発泡樹脂層3面に塗工することにより形成することができるし、また、1液湿気硬化型ウレタン樹脂の場合は加熱溶融した前記1液湿気硬化型ウレタン樹脂を周知のロールコート法、押し出しコート法等の塗工方法で上記同様に塗工することにより形成することができる。この接着剤層7の塗工量としてはドライ時で0.05~10g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0034】また、図示はしないが、この接着剤層7は、発泡樹脂層3と紙基材層2との層間に設けてもよく、このように発泡樹脂層3と紙基材層2との層間に設けた場合には当然のことであるが、発泡樹脂層3と紙基材層2との層間に接着剤層を設けない場合に比べて発泡樹脂層3と紙基材層2との層間接着強度を一層強固にすることができる。また、上記したアンカーコート処理の

処理剤として2液硬化型ウレタン樹脂、あるいは、1液湿気硬化型ウレタン樹脂を用いても構わない。

【0035】また、本発明の化粧シートにあっては、光安定剤としてのラジカル捕捉剤、あるいは、紫外線吸収剤が、たとえば、絵柄層、接着剤層等のいずれの層に添加されていても構わない。

【0036】

【実施例】実施例1

表1に示す配合からなる30 $\mu$ mのオレフィン系透明フィルムのコロナ処理面全面に2液硬化型ウレタン樹脂をグラビア印刷法でドライ時に0.1g/m<sup>2</sup>となるように塗工して後に、アクリル・ウレタン樹脂（プレポリマーとしてアクリルポリオールを用い、イソシアネートと反応してウレタン結合を形成させる2液反応型樹脂をいう）から\*

〔表1〕

〔オレフィン系透明フィルムの配合〕及び 〔透明樹脂層形成組成物の配合〕	重量部
エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂	100
ビス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル -4-ピペリジル) セバケート	0.5
2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert -ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール	0.5

【0038】

〔表2〕

〔発泡樹脂層形成組成物の配合〕	重量部
エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂	100
水酸化マグネシウム（無機充填剤）	100
F-85（松本油脂（株）製カプセル発泡剤）	5
酸化チタン	5
ビス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル -4-ピペリジル) セバケート	0.5

【0039】実施例2

坪量140g/m<sup>2</sup>の難燃性裏打紙（紀州製紙製E-140SRS）を用い、この表面に表2に示す配合の発泡樹脂層形成組成物を未発泡の状態でTダイ押出機から90g/m<sup>2</sup>となるように押し出して、難燃性裏打紙140g/m<sup>2</sup>／発泡樹脂層形成組成物90g/m<sup>2</sup>からなる積層体を作製し、該積層体の発泡樹脂層形成組成物面全面に2液硬化型ウレタン樹脂

\*なる印刷インキで印刷して砂目絵柄を形成し、該砂目絵柄の印刷面全面に2液硬化型ウレタン樹脂を5g/m<sup>2</sup>塗工すると共に、前記2液硬化型ウレタン樹脂を塗工した面と坪量140g/m<sup>2</sup>の難燃性裏打紙（紀州製紙製E-140SRS）とを表2に示す配合の発泡樹脂形成組成物を未発泡の状態でTダイ押出機から90g/m<sup>2</sup>となるように押し出して前記難燃性裏打紙と前記オレフィン系透明フィルムとを貼り合わせて後に、加熱発泡炉（170℃、1分）で前記発泡樹脂形成組成物を発泡させて発泡樹脂層とすると同時に、前記オレフィン系透明フィルム側から砂目形状のエンボス版で凹凸を施して後に冷却して、前記オレフィン系透明フィルムから前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成した本発明の化粧シートを得た。

【0037】

をドライ時に1g/m<sup>2</sup>となるように周知のグラビア印刷法で塗工すると共に、該塗工面にアクリル・ウレタン樹脂（プレポリマーとしてアクリルポリオールを用い、イソシアネートと反応してウレタン結合を形成させる2液反応型樹脂をいう）からなる印刷インキで印刷して砂目絵柄を形成した中間体を作製した。該中間体を加熱発泡炉（170℃、1分）で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡

させ、その後に前記砂目絵柄上に表1に示す配合の透明樹脂層形成組成物をTダイ押出機から10g/㎡となるように押し出して透明樹脂層を形成すると共に、前記透明樹脂層側から砂目形状のエンボス版で凹凸を施して後に冷却して、前記透明樹脂層から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成した本発明の化粧シートを得た。

#### 【0040】実施例3

実施例2の中間体を用い、該中間体の砂目絵柄上に表1に示す配合の透明樹脂層形成組成物をTダイ押出機から10g/㎡となるように押し出して透明樹脂層を形成して後に、このものを加熱発泡炉（170℃、1分）で前記発泡樹脂層形成組成物を発泡させ、その後に前記透明樹脂層の表面を190℃以上に加熱すると共に前記透明樹脂層側から砂目形状のエンボス版で凹凸を施して後に冷却して、前記透明樹脂層から前記発泡樹脂層にかけて凹凸模様を形成した本発明の化粧シートを得た。

【0041】実施例1～3で得られた本発明の化粧シートは、いずれも発泡樹脂層および透明樹脂層がオレフィン系熱可塑性樹脂からなるにもかかわらず、耐候性に優れると共に従来の塩ビ化粧シートと比べても柔軟性、意匠性において全く遜色がなく、耐薬品性、耐溶剤性、耐汚染性においては従来の塩ビ化粧シートに勝るものである。また、本発明の化粧シートの製造方法を探ることにより、本発明の化粧シートを容易に製造することができる。

\*

#### \*【0042】

【発明の効果】本発明の化粧シートおよびその製造方法は、今まで屢々説明してきたが、焼却などするとき塩化水素ガス等の有害なガスの発生を可能な限り抑えることができ、かつ、オレフィン系熱可塑性樹脂からなる発泡樹脂層、透明樹脂層の各層はいずれも耐候性に優れ、従来の塩ビ化粧シートと同等な層間接着強度を有し、また、耐磨耗性、耐薬品性、耐汚染性に優れると共に美しい印刷絵柄と凹凸模様を有する意匠性に優れた化粧シートを比較的低コストで提供することかできるという効果を奏するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

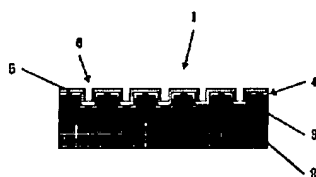
【図1】本発明の化粧シートの第1の実施形態の層構成図である。

【図2】本発明の化粧シートの第2の実施形態の層構成図である。

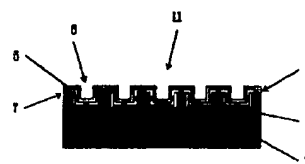
#### 【符号の説明】

1, 11	化粧シート
2	紙基材
3	発泡樹脂層
4	印刷絵柄層
5	透明樹脂層
6	凹凸模様
7	接着剤層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

B 3 2 B 27/18  
29/00  
31/20  
31/30  
33/00

B 3 2 B 27/18  
29/00  
31/20  
31/30  
33/00

A



Fターム(参考) 4F100 AA01B AH03H AK03B AK03C  
AK25G AK51G AL01G BA03  
BA07 CA01B CA07C CA30B  
CA30C CB01 DE01 DD01B  
DD01C DE04B DE04H DG10A  
DJ01B EG002 EH112 EH172  
EJ022 FJ392 FJ812 GB08  
HB00C HB21 HB31 JB01  
JK09 JL00 JL02 JL06 JL09  
JN01C  
4F213 AA03 AB02 AB11 AB16 AF01  
AG03 AG05 AG20 AH47 AH51  
WA06 WA12 WA18 WA38 WA39  
WA43 WA53 WA75 WA84 WB01  
WB18 WB22 WC06 WE02 WF05  
WK05